

THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

Publication number: JP2002161186

Publication date: 2002-06-04

Inventor: NAKAJIMA TORU; NAKABAYASHI HIROHARU;
KIMURA KATSUHIKO; AOYAMA TAIZO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08J3/24; C08K5/00; C08L53/00; C08L53/02;
C08J3/24; C08K5/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08L53/00;
C08J3/24; C08K5/00; C08L53/02

- European:

Application number: JP20000362329 20001129

Priority number(s): JP20000362329 20001129

Report a data error here

Abstract of JP2002161186

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new thermoplastic elastomer composition excellent in softness, molding workability, rubber property, mechanical strength, gas barrier property, sealability and compression set property. **SOLUTION:** The thermoplastic elastomer composition contains (A) an isobutylene block copolymer with (a) a polymer block mainly consisting of isobutylene and (b) a polymer block mainly consisting of an aromatic vinyl compound, and (B) a crosslinked isobutylene-free block copolymer with (c) a polymer block mainly consisting of a conjugated diene compound and the above (b).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161186

(P2002-161186A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002.6.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E R	C 0 8 J 3/24	C E R Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-362329 (P2000-362329)

(22) 出願日 平成12年11月29日 (2000.11.29)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 中島 亨

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘

(72) 発明者 中林 裕晴

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青荘

(72) 発明者 木村 勝彦

兵庫県明石市東藤江2-1-61

(72) 発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市西畑4-13-10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) と、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と前記 (b) を含有する非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) を含有する熱可塑性エラストマー組成物により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)と、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と前記(b)を含有する非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】(B)が、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有し、水素添加して得られる水添非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】(B)が、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有し、水素添加して得られる水添非イソブチレン系ブロック共重合体と水素添加しない非イソブチレン系ブロック共重合体との混合物の架橋物である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)が、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と混合する前に予め架橋したものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】イソブチレン系ブロック共重合体(A)と非イソブチレン系ブロック共重合体の熔融混練時に非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋したものである請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】さらに可塑剤を含有する請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】イソブチレン系ブロック共重合体(A)が、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の少なくとも二つとからなるブロック共重合体である請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤などを配合して高温高圧下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高圧下で長時間にわたって架橋及び成形を行う行程が必要で

あり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形などの汎用の熔融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0003】これらのうちで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れている。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)やスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体(SIS)、またそれらを水素添加したスチレンーエチレンブチレンースチレンブロック共重合体(SEBS)やスチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体(SEPS)などが開発されている。しかし、これらのブロック共重合体は、十分なガスバリアー性、密封性、素材自体の粘りなどを有していないため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材として有効に使用することができない。

【0004】一方、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れ、さらにガスバリアー性、密封性に優れた熱可塑性エラストマーとしては、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとを含有するイソブチレン系ブロック共重合体が知られている。しかしながら、このイソブチレン系ブロック共重合体は、加熱時の加圧変形率(圧縮永久歪み)や高温時のゴム弾性に問題があった。

【0005】また、イソブチレンを主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体とゴムの架橋物からなる熱可塑性重合体組成物が知られている(再公表特許WO98/14518)。この組成物はガスバリアー性、密封性、圧縮永久歪み特性に優れたものであるが、架橋物としてゴムを使用しているため硬度及び強度が低いという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、特に圧縮永久歪み特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ガスバリアー性、密封性に優れたイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重

合体(A)と;共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を熔融混合せしめることによって、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、圧縮永久歪み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物を得るに至った。すなわち本発明は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)と、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と前記(b)を含有する非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を含有する熱可塑性エラストマー組成物であり、(B)が、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有し、水素添加して得られる水添非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物であることができ、また(B)が、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有し、水素添加して得られる水添非イソブチレン系ブロック共重合体と水素添加しない非イソブチレン系ブロック共重合体との混合物の架橋物であることもできる。

【0008】非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)は、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と混合する前に予め架橋したものであるか、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と非イソブチレン系ブロック共重合体の熔融混練時に非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋したものであるものが好ましい。

【0009】尚、さらに可塑剤を含有するものも好ましく、イソブチレン系ブロック共重合体(A)は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の少なくとも二つとからなるブロック共重合体であるのがより好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するイソブチレン系ブロック共重合体(A)と;共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック(c)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含有するブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を含有してなり、かつ、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と非イソブチレン系

ブロック共重合体の熔融混練時に非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋したものであるか、または非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)が、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と混合する前に予め架橋したものであることを特徴し、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、圧縮永久歪み特性に優れたものである。

【0011】本発明のイソブチレン系ブロック共重合体(A)のイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)とは、イソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。イソブチレンを主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0012】イソブチレン系ブロック共重合体(A)の芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)とは、芳香族ビニル系化合物が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック中の芳香族ビニル化合物以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であれば特に制限はないが、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。

【0013】重合体ブロック(b)の芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。

【0014】イソブチレン系ブロック共重合体(A)中のイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)の割合に関しては、特に制限はないが、物性及び加工性のバランスから、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)が95~20重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)が5~80重量部であることが好ましく、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)が90~60重量部、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)が10~40重量部であることが特に好ましい。

【0015】また本発明のイソブチレン系ブロック共重合体(A)の好ましい構造としては、得られる組成物の

物性および加工性の点から、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) の少なくとも二つとからなる構造が好ましい。上記構造としては特に制限はないが、例えば、(b) - (a) - (b) から形成されるトリブロック共重合体、{(b) - (a)} 単位の繰り返しを持つマルチブロック共重合体、及び (b) - (a) からなるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマーなどから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。さらに、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 中に、上記構造以外に、イソブチレンを主体とする重合体、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体、及び (a) - (b) からなるジブロック共重合体の少なくとも1種が含まれても良い。しかし、物性および加工性の点から、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 中に含まれるイソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) の少なくとも二つとからなる構造のものが50重量%以下になつてはならない。

【0016】イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の数平均分子量にも特に制限はないが、30000から500000が好ましく、40000から400000が特に好ましい。数平均分子量が30000未満の場合、機械的な特性等が十分に発現されず、また、500000を超える場合、成形性等の低下が大きい。

【0017】本発明の組成物は、上記イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) からなるものである。

【0018】共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) とは、共役ジエン系化合物が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。共役ジエン系化合物としては、特に制限はなく、例えばブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等よりなる群から選択される少なくとも一種が使用され、中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0019】本発明の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) に使用される、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するブロック共重合体中の、重合体ブロック (c) と重合体ブロック (b) の割合に関しては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、重合体ブロック (c) が95～

20重量部、重合体ブロック (b) が5～80重量部であることが好ましく、重合体ブロック (c) が90～50重量部、重合体ブロック (b) が10～50重量部であることが特に好ましい。また、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するブロック共重合体の構造としては、特に制限はなく、(c) - (b) から形成されるジブロック共重合体、(b) - (c) - (b) から形成されるトリブロック共重合体、マルチブロック体、及び (b) - (c) からなるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマーなどから選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0020】このような共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) を含有するブロック共重合体としては、特に限定はないが、例えば、スチレン・ブタジエン-ブロック共重合体からなる日本合成ゴム株式会社製のスチレン系熱可塑性エラストマー（商品名「JSR-TR」）等が挙げられる。

【0021】非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) には、共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロック (c) と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) からなる上記ブロック共重合体を水素添加した、水添ブロック共重合体を使用することもできる。すなわち、この水添ブロック共重合体は、水素添加された共役ジエン系化合物を主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックからなっており、例えば、スチレン・ブタジエン-ブロック共重合体を水素添加した、スチレン・エチレンブチレン-ブロック共重合体、スチレン・イソプレン-ブロック共重合体を水素添加した、スチレン・エチレンプロピレン-ブロック共重合体等が挙げられる。

【0022】非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) の配合量は、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) 100重量部に対し、10～220重量部であることが好ましく、20～200部であるのが更に好ましい。非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) の配合量が10重量部を下回ると、圧縮永久歪み特性は改善されず、また220重量部を越えると成形性に問題が生じる。

【0023】本発明の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) は、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と非イソブチレン系ブロック共重合体の熔融混練時に動的に架橋したものであっても、または非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物 (B) が、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と混合する前に予め架橋したものであっても良い。非イソブチレン系ブロック共重合体を架橋する手段としては、公知な方法を用いることができ特に制限は無いが、例えば、加熱による熱架橋、架橋剤による架橋を行うことができる。

【0024】本発明の非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を得るための架橋剤としては、有機パーオキシドを用いるのが好ましい。有機パーオキシドとしては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシドなどを挙げることができる。

【0025】これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル2,5-ジ-(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3が最も好ましい。

【0026】有機パーオキシドの配合量は、有機パーオキシドの添加時における非イソブチレン系ブロック共重合体100重量部に対して0.5~3.5重量部の範囲が好ましい。

【0027】本発明の組成物の製造方法においては、有機パーオキシドによる架橋処理に際し、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、又はエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーを架橋助剤として配合することができる。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

【0028】その中でも特に、エチレングリコールジメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレートが取扱いやすく、パーオキシド可溶化作用を有し、パーオキシドの分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、好ましい。

【0029】上記架橋助剤の添加量は、添加時における非イソブチレン系ブロック共重合体100重量部に対して0.9~8.0重量部の範囲が好ましい。

【0030】本発明の組成物には、イソブチレン系ブロック共重合体(A)と非イソブチレン系ブロック共重合

体の架橋物(B)に加えて、成形性や柔軟性を更に向上させるため、さらに可塑剤を添加するのが好ましい。可塑剤としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。鉱物油としては、パラフィン系、ナフテン系、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられるが、架橋反応を阻害しないパラフィン系及びナフテン系が好ましい。液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、特に制限はないが、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、ポリ α オレフィン類等が挙げられる。これらの可塑剤は1種以上を用いることができる。可塑剤の配合量は、イソブチレン系ブロック共重合体(A)100重量部に対し、10~200重量部であることが好ましい。配合量が200重量部を超えると、機械的強度の低下や成形性に問題が生じる。

【0031】また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、補強剤、充填剤のほか、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤等を適宜配合することができる。

【0032】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の最も好ましい組成物としては、イソブチレン系ブロック共重合体(A)100重量部に対し、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)20~200重量部、可塑剤10~200重量部である。またこの場合、イソブチレン系ブロック共重合体(A)100重量部に対し、架橋剤は0.1~7重量部、架橋助剤は0.45~16重量部である。

【0033】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は特に限定されず、イソブチレン系ブロック共重合体(A)、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)、及び場合により用いられる上記した成分が均一に混合され得る方法であればいずれも採用できる。

【0034】イソブチレン系ブロック共重合体(A)と非イソブチレン系ブロック共重合体の熔融混合時に、非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋し、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)として本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。

【0035】例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤及び架橋助剤以外の全ての成分を予め混合し均一になるまで熔融混練し、次いでそれに架橋剤及び架橋助剤を添加して架橋反応が十分に熔融混練を停止する方法を採用する方法を採用することができる。

【0036】また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤

及び架橋助剤以外の全ての成分を予め押出機などの熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後ペレット化し、そのペレットに架橋剤及び架橋助剤をドライブレンドした後更に押出機などの熔融混練装置で熔融混練して、非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋し、本発明のイソブチレン系ブロック共重合体(A)、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)からなる熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法。もしくは、架橋剤及び架橋助剤以外のすべての成分を押出機などの熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤及び架橋助剤を添加して更に熔融混練し、非イソブチレン系ブロック共重合体を動的に架橋し、本発明のイソブチレン系ブロック共重合体(A)、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)からなる熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法などを採用することができる。

【0037】熔融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うに当たっては、150～210℃温度が好ましい。またこの場合、イソブチレン系ブロック共重合体(A)は架橋反応を起こさず、非イソブチレン系ブロック共重合体のみを架橋することができる。

【0038】予め非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を製造しておき、その架橋物(B)をイソブチレン系ブロック共重合体(A)と混合して本発明の熱可塑性エラストマー組成物を調整する場合は、以下に例示する方法が好ましく採用される。

【0039】例えば、上記した非イソブチレン系ブロック共重合体に架橋剤及び架橋助剤を加えて、ゴム架橋物の製造に通常用いられる混練機などを使用して適当な温度で十分に混練し、得られた混練物をプレス機などを用いて適当な架橋温度及び架橋時間を採用して架橋反応を進行させた後、冷却後粉砕して非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)を得て、その架橋物(B)をイソブチレン系ブロック共重合体(A)と熔融混合する事によって本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造することができる。

【0040】その際に、非イソブチレン系ブロック共重合体の架橋物(B)とイソブチレン系ブロック共重合体(A)の熔融混合法としては、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマー組成物の製造に従来使用されている既知の方法のいずれもが採用でき、例えば、ラボプラストミル、バンバリーミキサー、単軸押出機、二軸押出機、その他の熔融混練装置を用いて行うことができ、また熔融混練温度は150～210℃が好ましい。

【0041】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成型方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形などによって熔融成形できる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成形性、ガスバリアー性、圧縮永久歪み特性に優れ

ているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材として有効に使用することができる。

【0042】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

【0043】(硬度) JIS K 6352に準拠し、試験片は12.0mm厚プレスシートを用いた。

【0044】(引張破断強度) JIS K 6251に準拠し、試験片は2mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

【0045】(引張破断伸び) JIS K 6251に準拠し、試験片は2mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

【0046】(圧縮永久歪み) JIS K 6262に準拠し、試験片は12.0mm厚プレスシートを使用した。100℃×22時間、25%変形の条件にて測定した。また、以下に実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

SI BS: ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体

SEPS1: ポリスチレンーポリエチレンプロピレンーポリスチレントリブロック共重合体、クラレ社製(商品名「セプトン4033」)

SEPS2: ポリスチレンーポリエチレンプロピレンーポリスチレントリブロック共重合体、クラレ社製(商品名「セプトン4055」)

可塑剤: パラフィン系プロセスオイル、出光石油化学社製(商品名「ダイアナプロセスオイルPW-90」)

架橋剤: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日本油脂社製(商品名「パーヘキサ25B」)

架橋助剤1: エチレングリコールジメタクリレート、関東化学社製

架橋助剤2: トリエチレングリコールジメタクリレート、新中村化学社製(商品名「NKエステル3G」)

(製造例1) [スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体(SI BS)の製造]

2Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)456.1mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)656.5mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー232mL(2871mmol)が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン(登録商標)製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモ

ノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.647g(2.8mmol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g(14mmol)を加えた。次にさらに四塩化チタン8.67mL(79.1mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー77.9g(748mmol)、n-ヘキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、約40mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

【0047】反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により得られた重合体の分子量を測定した。スチレン添加前のイソブチレン重合体のMnが50,000、Mw/Mnは1.40であり、スチレン重合後のブロック共重合体のMnが67,00

0、Mw/Mnが1.50であるブロック共重合体を得られた。

【0048】(実施例1~7)製造例1で製造したSIBS、SEPS1または2、可塑剤を表1に示した割合で、180℃に設定したラボプラストミル(東洋製機社製)を用いて5分間熔融混練し、次いで架橋剤及び架橋助剤1または2を表1に示した割合で添加し、トルクの値が最高値を示すまで(3~7分)180℃でさらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は180℃で容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、及び圧縮永久歪みを上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

【0049】(比較例1)製造例1で製造したSIBSを180℃に設定したラボプラストミルを用いて10分間熔融混練した後、180℃でシート状に成形した。得られたシートの、硬度、引張破断強度、引張破断伸び、及び圧縮永久歪みを上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表に示す。

【0050】

【表1】

(表1)

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	
SIBS (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
SEPS1 (重量部)	20	100		100	100	100	100	
SEPS2 (重量部)			100					
可塑剤 (重量部)				67	133		67	
架橋剤 (重量部)	0.42	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
架橋助剤1 (重量部)	0.94	4.7	4.7	4.7				
架橋助剤2 (重量部)					4.7	4.7	4.7	
硬度 (JIS A)	51	75	64	46	40	67	42	47
引張破断強度 (MPa)	11.7	9.1	6.6	2.7	2.7	4.7	2.7	15.6
引張破断伸び (%)	628	406	413	283	265	327	207	676
圧縮永久歪み (%)	83.3	73.3	78.8	67.6	74.7	78.1	71.2	87

【0051】本発明の熱可塑性エラストマー組成物、すなわち実施例1~7は、比較例1に示すイソブチレン系ブロック共重合体であるSIBS単体の硬度(JISA:47)と同程度またはそれ以上の硬度でありながら、圧縮永久歪みの値がSIBS単体の値よりも低い値を示し、イソブチレン系ブロック共重合体の特性を保持したまま、圧縮永久歪みに優れていることが明らかである。また硬度、強度、圧縮永久歪みのバランスは、非イ

ソブチレン系ブロック共重合体、可塑剤、架橋剤、架橋助剤の添加量もしくは種類によって容易に調整できることがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、イソブチレン系ブロック共重合体の特性を保持したまま、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、ガスバリアー性および密封性に優れ、特に圧縮永

久垂み特性に優れた新規な熱可塑性エラストマー組成物 である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA18 AA40 AB08 AC56
 AE02 AE08 GA05 GB08
 4J002 AE05Y BB17Y BL01Y BP01X
 BP03W EK006 FD02Y FD146